

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-145057

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月28日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

H 0 1 L 21/20

H 0 1 L 21/20

C 3 0 B 29/38

C 3 0 B 29/38

// H 0 1 L 33/00

H 0 1 L 33/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-322133

(22) 出願日 平成9年(1997)11月7日

(71) 出願人 000241463

豊田合成株式会社

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地

(72) 発明者 小池 正好

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

(72) 発明者 永井 誠二

愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 藤谷 修

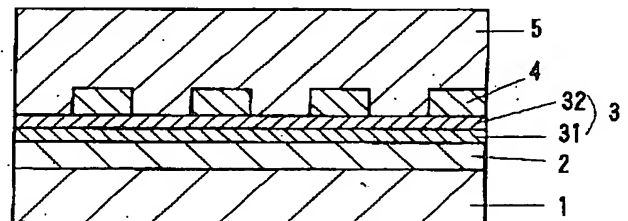
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 結晶性の良い窒化ガリウム系化合物半導体基板を得ること。

【解決手段】 サファイア基板1の上にZnOの第1層2が、その上にGa<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>Nの第2層の下層31と、その上にGaNの第2層の上層32が形成されている。層32の上には、SiO<sub>2</sub>の膜厚約2000Åの第3層4がストライプ状又は格子状に形成されている。第3層4の上部領域A及び第2層の上層32の露出領域B上にGaNの第4層5を成長させる。GaNは、層32の露出領域BのGaNを核として、面に垂直方向に成長する。第3層4の上部領域Aでは、層32の露出領域B上に成長したGaNを核として、GaNが横方向にエピタキシャル成長する。GaNがGaNを核として縦方向にも横方向にもエピタキシャル成長するので、第3層4の上部領域Aである横方向成長領域では無転位の窒化ガリウム系化合物半導体を得ることができる。この後、第1層2を湿式エッチングして、基板1から剥離させる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に湿式エッチング可能な第 1 層を形成し、

前記第 1 層上に、第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体から成る第 2 層を形成し、その第 2 層の上に、第 2 層の露出部が散在するように、点状、ストライプ状又は格子状等の島状態に、窒化ガリウム系化合物半導体がその上にエピタキシャル成長しない第 3 層を形成し、

前記第 3 層で覆われていない前記第 2 層の露出部を核として、エピタキシャル成長させ、前記第 3 層の上部では、横方向にエピタキシャル成長させることで第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体から成る第 4 層を形成し、前記第 1 層をエッチングする溶液を用いた湿式エッチングにより、前記基板から剥離させて窒化ガリウム系化合物半導体基板を形成することを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法。

【請求項 2】 前記第 1 層は、酸化亜鉛 (ZnO) であることを特徴とする請求項 1 に記載の窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法。

【請求項 3】 前記第 3 層は、二酸化シリコン (SiO<sub>2</sub>) から成ることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法。

【請求項 4】 前記第 3 層は、高融点を有した金属又は非晶質のシリコン (Si) から成ることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法。

【請求項 5】 前記基板は、サファイア、シリコン、又は、炭化珪素であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法。

【請求項 6】 前記第 4 層の厚さは、50~100 μmであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法。

【請求項 7】 前記第 4 層の上に、素子を形成する第 3 の窒化ガリウム系化合物半導体からなる複数の層を形成し、その後、前記第 1 層をエッチングして素子の形成された基板を得ることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法。

【請求項 8】 前記基板上の各層を、基板の両面に形成し、基板の両面に形成された前記第 1 層をエッチングして除去することで、1 枚の基板を用いて 2 枚の窒化ガリウム系化合物半導体基板を得ることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか 1 項に記載の窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は窒化ガリウム系化合物半導体のエピタキシャル基板を得るための方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 本発明は、一般式  $Al_x Ga_y In_{1-x-y} N$  ( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ ) の窒化ガリウム系化合物半導体基板の製造方法に関する。

## 【0003】

【従来の技術】 窒化ガリウム系化合物半導体は、発光スペクトルが紫外から赤色の広範囲に渡る直接遷移型の半導体であり、発光ダイオード (LED) やレーザダイオード (LD) 等の発光素子に応用されている。この窒化ガリウム系化合物半導体では、通常、サファイア上に形成している。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記従来技術では、サファイア基板上に窒化ガリウム系化合物半導体を形成すると、サファイアと窒化ガリウム系化合物半導体との熱膨張係数差により、半導体層にクラック、そりが発生し、ミスフットにより転位が発生し、このため素子特性が良くないという問題がある。さらに、サファイアは絶縁性であるので、基板に対して同一面側に両電極を形成する必要があり、そのために基板に近い側にある n 層までのエッチングをする必要があるために製造効率がよくないという問題がある。又、同一面側に両電極を形成するために、素子サイズが増大する。また、両電極に対してワイヤボンディングを必要とすると共に、n 層において横方向の電流路が形成され電流路が長くなるため駆動電圧が若干増加するという問題がある。加えて、基板と半導体層とが異種の物質で構成されているので、レーザダイオードでは良好なへき開が困難である。

【0005】 従って、本発明の目的は、上記課題に鑑み、結晶性の良い窒化ガリウム系半導体基板を容易に得ることである。また、その良質な基板を用いることで、素子特性を向上させることである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段及び作用効果】 請求項 1 の発明は、基板上にウェットエッチング可能な第 1 層を形成し、第 1 層上に、第 1 の窒化ガリウム系化合物半導体から成る第 2 層を形成し、その第 2 層の上に、第 2 層の露出部が散在するように、点状、ストライプ状又は格子状等の島状態に、窒化ガリウム系化合物半導体がその上にエピタキシャル成長しない第 3 層を形成し、第 3 層で覆われていない第 2 層の露出部を核として、エピタキシャル成長させ、第 3 層の上部では、横方向にエピタキシャル成長させることで第 2 の窒化ガリウム系化合物半導体から成る第 4 層を形成し、第 1 層をエッチングする溶液を用いた湿式エッチングにより、基板から剥離させて窒化ガリウム系化合物半導体基板を形成することを特徴とする。

【0007】 尚、ここでいう横方向とは、基板の面方向を意味する。第 4 層として、第 2 の窒化ガリウム系化合物

物半導体を成長させる時、第3層の上部領域にはエピタキシャル成長せず、第2層の露出領域における第1の窒化ガリウム系化合物半導体を核として上方向及び横方向に成長する。この結果、第1の窒化ガリウム系化合物半導体内に存在する貫通転位は第2の窒化ガリウム系化合物半導体において第2層の露出領域の上にだけ存在し、横方向に成長した第3層の上部では縦方向の貫通転位が存在しない。よって、第2の窒化ガリウム系化合物半導体の縦方向の貫通転位の面密度が極めて小さくなり、結晶性が向上する。また、第3層とその上の第4層を形成する第2の窒化ガリウム系化合物半導体とは化学的に接合していないので、第4層のそりが防止されると共に応力歪みはその層に入ることが抑制される。

【0008】このようにして、窒化ガリウム系化合物半導体が形成された後に、第1層を湿式エッチングにより除去して、窒化ガリウム系化合物半導体基板を得ることができる。

【0009】請求項2の発明は、第1層を、酸化亜鉛(ZnO)としたことである。酸化亜鉛の格子定数はサファイアと窒化ガリウム系化合物半導体との格子定数に近い。よって、酸化亜鉛はサファイア基板上に形成でき、その酸化亜鉛の上に結晶性の良い第2層としての第1の窒化ガリウム系化合物半導体を形成することができる。また、酸化亜鉛のみ、フッ酸によりエッチングすることができ、基板の剥離が容易である。

【0010】請求項3の発明は、第3層を、二酸化シリコン(SiO<sub>2</sub>)としたことである。この場合には、第4層をAlを含まない窒化ガリウム系化合物半導体とすることで、第4層は第3層の上にはエピタキシャルせずに、横方向のエピタキシャル成長により第4層を結晶性良く得ることができる。

【0011】請求項4の発明は、第3層を、高融点を有した金属又は非晶質のシリコン(Si)としたことを特徴とする。これらの層を用いても、第4層としての第2の窒化ガリウム系化合物半導体を第3層の上に直接エピタキシャル成長させずに、横方向のエピタキシャル成長により得ることができる。また、第3層が導電性を有するので、第3層を残した窒化ガリウム系化合物半導体基板において面に垂直方向に電流を流すことができる。よって、素子の電極を両端面に形成することが可能となる。尚、高融点を有した金属とは2000℃以上の融点を有する金属であり、例えば、Nb, Mo, Ru, Hf, Ta, Wが上げられる。

【0012】請求項5の発明は、基板を、サファイア、シリコン、又は、炭化珪素としたことである。それらの基板上で得られる第4層としての第2の窒化ガリウム系化合物半導体の結晶性を向上させることができる。

【0013】請求項6の発明は、第4層の厚さを、50～100 μmとしたことである。この厚さとするこ

【0014】請求項7の発明は、第4層の上に、素子を形成する第3の窒化ガリウム系化合物半導体からなる複数の層を形成し、その後に、第1層をエッチングして素子の形成された基板を得ることを特徴とする。これにより、第4層を基底層とし、その上の層を機能層とすることができ、結晶性の良い素子を得ることができる。

【0015】請求項8の発明は、基板上の各層を、基板の両面に形成し、基板の両面に形成された第1層をエッチングして除去することで、1枚の基板を用いて2枚の窒化ガリウム系化合物半導体基板を得ることを特徴とする。基板の両面に窒化ガリウム系化合物半導体を成長させるので、そりがなく、また、一度に、2枚の窒化ガリウム系化合物半導体基板が得られるので、生産効率が高くなる。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。図1～図4は、本発明はGaN 基板を製造する方法を示した工程図である。図1に示すように、(0001)方向の面方位を有するサファイア基板1を準備し、そのサファイア基板1をメタノール等の有機薬品で洗浄した。その後、サファイア基板1をRFスパッタリング装置のチャンバー内にセットして、チャンバーを真空中に排気した。その後、アルゴン・酸素の混合ガスにより図1に示すように、サファイア基板1の上面に厚さ100 nmで、ZnO から成る第1層2を形成した。この第1層2はc軸方向への配向度が強いものであった。

【0017】次に、この第1層2の上に、次の方法により窒化ガリウム系化合物半導体を成長させた。この半導体は、スパッタリング法及び有機金属気相成長法(以下「MOVPE」と略す)により製造された。MOVPE で用いられたガスは、アンモニア(NH<sub>3</sub>)、キャリアガス(H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>)、トリメチルガリウム(Ga(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMG」と記す)、トリメチルアルミニウム(Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMA」と記す)、トリメチルインジウム(In(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) (以下「TMI」と記す)である。

【0018】まず、第1層2の表面をフッ酸系溶液(HF: H<sub>2</sub>O=1:1)を用いて洗浄した後、基板1をMOVPE装置の反応室に載置されたサセプタに装着する。次に、常圧でH<sub>2</sub>を流速2 liter/分で約10分間反応室に流しながら温度1150℃で第1層2をベーキングした。

【0019】この後、基板1の温度を500℃に保持し、N<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を10liter/分、NH<sub>3</sub>を10liter/分、TMGを1.0×10<sup>-4</sup>モル/分、TMIを5.0×10<sup>-4</sup>モル/分、図2に示すように、膜厚約500 Å、Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N から成る第2層の下層31を形成した。この層は、低温成長によりアモルファス又は微結晶が混在した状態のバッファ層、即ち、ZnO とGaN との格子定数を緩和する層として機能する。

【0020】層31の形成後、層31上にMOVPE法により基板1の温度を1100℃にしてN<sub>2</sub>又はH<sub>2</sub>を20liter/分、

10

20

30

40

50

NH<sub>3</sub>を10liter/分、TMGを $2.0 \times 10^{-4}$ モル/分、H<sub>2</sub>ガスにより0.86ppmに希釈されたシランを $20 \times 10^{-4}$ モル/分で供給して、Ga<sub>0.9</sub>Nを形成し、膜厚約3μmの第2層の上層32を形成した。本実施例では、層31と層32の2層構造により第2層3を形成している。

【0021】次に、層32上にSiO<sub>2</sub>をスパッタリングにより膜厚約2000Åに形成した後、レジストの塗布、及び、フォトリソグラフィにより、図3に示すように、幅aが約5μm、露出領域Bの間隔bが約5μmのストライプ状(図5)又は格子状(図6)の第3層4を形成した。

【0022】次に、第2層の上層32の露出領域B上及び第3層4の上部領域A上に膜厚約80μmのGa<sub>0.9</sub>Nから成る第4層5を形成する。このとき、Ga<sub>0.9</sub>Nは、層32の露出部BのGa<sub>0.9</sub>Nを核として、面に垂直方向に成長する。そして、SiO<sub>2</sub>の第3層4の上部領域Aでは、層32の露出部B上に成長したGa<sub>0.9</sub>Nを核として、Ga<sub>0.9</sub>Nが横方向にエピタキシャル成長する。このようにして、本実施例では、Ga<sub>0.9</sub>NがGa<sub>0.9</sub>Nを核として縦方向にも横方向にもエピタキシャル成長するので、結晶性の高いGa<sub>0.9</sub>Nが得られる。

【0023】次に、このように各層の形成されたサファイア基板1を塩酸系エッチャントに浸し、エッチャントの温度を60℃にした。そして、約10分間超音波洗浄器にかけて、第1層2のエッチングを行った。これにより、主として、Ga<sub>0.9</sub>Nの第4層5から成る窒化ガリウム系化合物半導体基板を得ることができた。

【0024】尚、上記実施例において、ストライプ状又は格子状に形成された第3層4の幅aを約5μmとしたが、第3層4の幅aが10μmを超えると横方向の成長に長時間必要となり、第3層4の幅aが1μm未満になると、後にフッ酸等でのSiO<sub>2</sub>膜の除去が困難となるので、望ましくは1~10μmの範囲が良い。又、上記実施例では第2層の上層32の露出領域Bの間隔bを5μmとしたが、露出領域Bの間隔bが10μmを超えると転位発生の確率が増大し、露出領域Bの間隔bが1μm未満になると良好なGa<sub>0.9</sub>Nから成る第4層5の形成が困難となるので、望ましくは1~10μmの範囲が良い。また、第4層5の結晶性の点から幅の割合a/bは1~10が望ましい。

【0025】上記実施例において、第4層5の厚さは、50~100μmとすると、無転位の結晶が得られるので望ましい。Ga<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>Nから成る第2層の下層31を低温成長によるバッファ層にしているが、さらに、この層の上に、高温成長による単結晶のAl<sub>0.15</sub>Ga<sub>0.85</sub>Nを形成して、その層の上にGa<sub>0.9</sub>Nの層32を形成しても良い。

【0026】尚、本実施例では、第2層の下層31の組成をGa<sub>0.9</sub>In<sub>0.1</sub>Nとしたが、任意組成比の一般式Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>1-y</sub>N( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )の窒化ガリウム系化合物半導体を用いることができる。また、第2層の上層32をGa<sub>0.9</sub>Nとしたが、これも一般式Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>1-y</sub>N( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )の窒化ガリウム系化合物半導体を用いることができる。また、第2層を2層構造としたが、1層、3層以上としても良い。

【0027】また、第4層5をGa<sub>0.9</sub>Nとしているが、任意組成比のGaInNを用いても良い。Alが含まれる窒化ガリウム系化合物半導体は、SiO<sub>2</sub>層上に堆積するので、Alを含まない方が望ましい。しかし、ストライプ状又は格子状に形成される第3層4をSiO<sub>2</sub>に代えて、タングステン(W)など高融点の金属や、アモルファスSiなどを用いてもよい。このように、第3層4を金属又は非晶質Siで構成することにより、第3層4に電流が流れるので、Ga<sub>0.9</sub>N化合物半導体の厚さ方向に均一に電流をより良好に流すことができる。タングステン(W)など高融点の金属や、アモルファスSiを用いた場合には、任意組成比の一般式Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>1-y</sub>N( $0 \leq x \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq x+y \leq 1$ )の窒化ガリウム系化合物半導体は、その上にエピタキシャル成長しないので、一般式Al<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>In<sub>1-y</sub>Nを第4層5として用いることができる。第4層5と第2層3とは、同一組成比であっても、異なる組成比であっても良い。

【0028】又、図7に示すように層4と層5の形成を2回繰り返し替えても良い。この時、層4を構成する下層41と上層42のパターンは、上から見て層32が見えないようなパターンに形成されている。即ち、層42は層41が存在しない上部領域に形成される。これにより、層5を構成する下層51において、下層41の形成されていない部分B1の縦方向の貫通転位がその上方に存在する上層42により遮断され、上層42の上部領域A2は横方向成長のため層5を構成する上層52の縦方向貫通転位は存在しない。又、上層52の上層42の存在しない領域B2は、下層41の上部領域A1の延長領域であるので、縦方向の貫通転位は存在しない。よって、上層52の貫通転位は極めて減少し、これにより、層5の結晶性を無転位結晶とすることができ、結晶性を著しく改善することができる。尚、層4と層5の繰り返し回数は2回その他、任意回数繰り返しても良い。その時に、複数の層4のパターンをずらして、全体として、上から見た時に、層32が見えない状態にすれば良い。勿論、層4を複数段に形成する場合にも、タングステン(W)など高融点の金属や、アモルファスSi等を用いることができ、各段毎にSiO<sub>2</sub>を含めてその材料を変化させても良い。

【0029】上記実施例では、基板1にサファイアを用いたが、シリコン、炭化珪素等の他の基板を用いることができる。また、基板1の上面にだけ各層を形成したが、基板の上面と下面の両側に対称に各層を形成することで、基板のそりが防止できると共に、一度に2枚の窒化ガリウム系化合物半導体基板が得られるので製造効率が向上する。

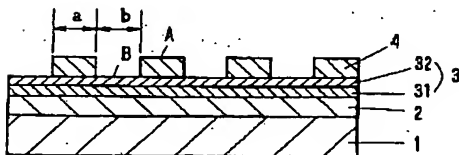
【0030】このようにして得られた窒化ガリウム系化合物半導体基板上に、さらに、良く知られたように、窒化ガリウム系化合物半導体から成る、ガイド層、クラッド層、MQW又はSQW構造の活性層がヘテロ接合された発光ダイオード、レーザ素子を形成しても良い。これらの素子を構成する各機能層は、第4層5を基底層として、その上に形成した後、第4層5等の基板を第1層2のエッチングにより基板1から剥離させても良い。このような方法により、レーザダイオードを形成した場合には、第4層5の基底層から素子の各機能層までが、窒化ガリウム系化合物半導体で形成されているので、共振器の端面が容易にへき開により形成できる。これによりレーザの発振効率を向上させることができる。また、第4層5を導電性に形成することで、基板面に垂直な方向に電流を流すことができ、電極形成工程が簡略化されると共に、電流路の断面積が広く且つ長さが短くなるので駆動電圧を低下させることができる。

【0031】また、第1層2としてZnOを用いたが、窒化ガリウム系化合物半導体のバッファ層が形成でき、第1層2のみをエッチングできれば良い。上記の実施例において、MOVPE法は常圧雰囲気中で行われたが、減圧成長下で行っても良い。また、常圧、減圧の組み合わせで\*

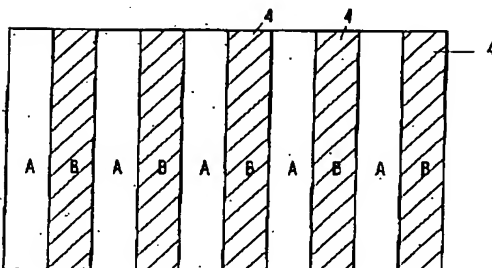
【図1】



【図3】



【図5】



\*行なって良い。本発明で得られたGaN系化合物半導体は、LEDやLDの発光素子に利用可能であると共に受光素子及び電子デバイスにも利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的な一実施例に係るGaN基板の製造方法を示した断面図。

【図2】同じく製造工程を示した断面図。

【図3】同じく製造工程を示した断面図。

【図4】同じく製造工程を示した断面図。

10 【図5】第3層の形状を示した平面図。

【図6】第3層の他の形状を示した平面図。

【図7】第3層を複数回用いた他の実施例に係る製造工程を示した断面図。

【符号の説明】

1…サファイア基板

2…第1層 (ZnO)

3…第2層

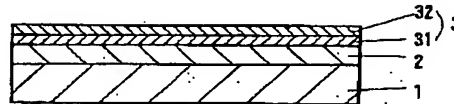
3 1…第2層の下層 (Ga<sub>0.8</sub>In<sub>0.2</sub>N)

3 2…第2層の上層 (GaN)

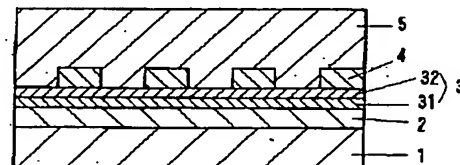
20 4…第3層 (SiO<sub>2</sub>)

5…第4層 (GaN)

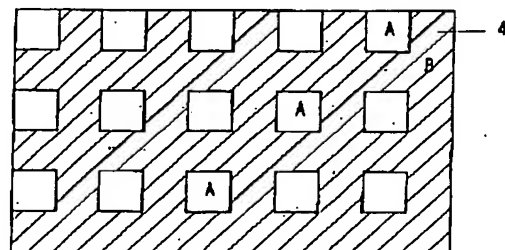
【図2】



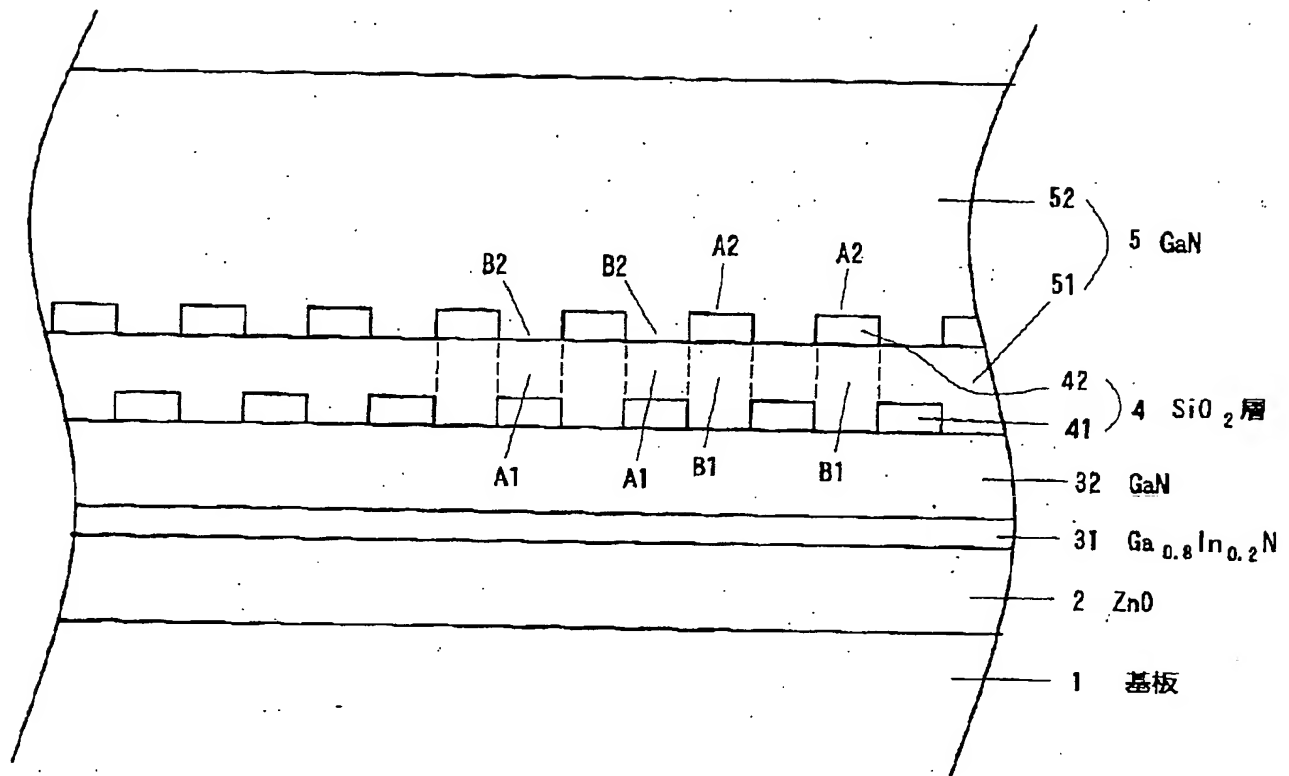
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 手銭 雄太  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内

(72)発明者 山崎 史郎  
愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1  
番地 豊田合成株式会社内